



Europäisches
Patentamt

European
Patent Office

Office européen
des brevets

RO/CH PCT/CH 03 / 000008
24. Jan. 2003 (24. 01. 03)

PCT/PTO 3 D JUN 2004

32

Bescheinigung

Certificate

Attestation

REC'D 05 FEB 2003

WIPO

PCT

Die angehefteten Unterla-
gen stimmen mit der
ursprünglich eingereichten
Fassung der auf dem näch-
sten Blatt bezeichneten
europäischen Patentanmel-
dung überein.

The attached documents
are exact copies of the
European patent application
described on the following
page, as originally filed.

Les documents fixés à
cette attestation sont
conformes à la version
initialement déposée de
la demande de brevet
européen spécifiée à la
page suivante.

Patentanmeldung Nr. Patent application No. Demande de brevet n°

02405007.2

**PRIORITY
DOCUMENT**

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b) .

Der Präsident des Europäischen Patentamts;
Im Auftrag

For the President of the European Patent Office

Le Président de l'Office européen des brevets
p.o.

R C van Dijk

DEN HAAG, DEN
THE HAGUE,
LA HAYE, LE

16/01/03

BEST AVAILABLE COPY



Europäisches
Patentamt

European
Patent Office

Office européen
des brevets

Blatt 2 der Bescheinigung
Sheet 2 of the certificate
Page 2 de l'attestation

Anmeldung Nr.:
Application no.:
Demande n°: 02405007.2

Anmeldetag:
Date of filing: 09/01/02
Date de dépôt:

Anmelder:
Applicant(s):
Demandeur(s):
HTceramix S.A. - High Technology Electroceramics
1015 Lausanne
SWITZERLAND

Bezeichnung der Erfindung:
Title of the invention:
Titre de l'invention:
PEN de pile à combustible à oxydes solide

In Anspruch genommene Priorität(en) / Priority(ies) claimed / Priorité(s) revendiquée(s)

Staat:
State:
Pays:

Tag:
Date:
Date:

Aktenzeichen:
File no.
Numéro de dépôt:

Internationale Patentklassifikation:
International Patent classification:
Classification internationale des brevets:
H01M8/24, H01M8/12

Am Anmeldetag benannte Vertragsstaaten:
Contracting states designated at date of filing: AT/BE/CH/CY/DE/DK/ES/FI/FR/GB/GR/IE/IT/LI/LU/MC/NL/PT/SE/TR
Etats contractants désignés lors du dépôt:

Bemerkungen:
Remarks:
Remarques:

POUR LE TITRE INITIAL, SE REFERER A LA PAGE 1 DE LA DESCRIPTION

PEN de SOFC

La présente invention concerne le domaine des piles à combustible à oxydes solides couramment appelées SOFC (Solid Oxyde Fuel Cell).

Une pile à combustible possède une anode et une cathode, séparées par un électrolyte transportant les ions mais ne conduisant pas les électrons. L'ensemble cathode - électrolyte - anode est couramment appelé PEN (Positive - Electrolyte - Negative). L'électrolyte est constitué d'un oxyde de métal non poreux, sous forme solide, par exemple une zircone, capable de transporter des anions oxygène. L'anode est le lieu d'une réaction d'oxydation d'un carburant gazeux, généralement de l'hydrogène, ou encore d'un carburant organique (méthanol, fuel léger, gaz naturel) dont on extrait l'hydrogène par reformage. A la cathode se produit une réaction de réduction de l'oxygène de l'air. La réaction, qui fonctionne en continu grâce à l'apport constant des gaz carburants et comburants, produit deux électrons par molécule d'hydrogène et délivre un potentiel de l'ordre de 0,6 à 1,2 V, ainsi que de la chaleur. Il est donc nécessaire d'associer plusieurs SOFC en série afin d'obtenir une tension de sortie plus élevée. Dans le concept SOFC planaire, chaque élément SOFC de l'empilement comprend une plaque de céramique de quelques dixièmes de millimètres à quelques millimètres d'épaisseur, qui intègre l'ensemble des composants électrochimiquement actifs du PEN et une plaque d'interconnexion parfois appelée plaque dipolaire.

L'invention concerne en particulier un PEN de SOFC avec une cathode, ladite cathode comprenant une couche poreuse de cathode et une couche active de cathode, avec une anode, ladite anode comprenant une couche active d'anode et une

couche support anode, et avec au moins une couche d'électrolyte, ladite couche d'électrolyte étant placée entre lesdites couches actives d'anode et de cathode.

Le document "Status of the Sulzer Hexis solid oxide fuel cell (SOFC) system development", R. Diethelm et al., Third European Solid Oxide Fuel Cell Forum, P. Stevensed., Nantes, juin 1998, p. 87-93, décrit une SOFC développée par la société Sulzer Hexis (CH). L'apport des gaz carburants et comburants aux électrodes est assuré par une plaque d'interconnexion constituée d'un disque en alliage métallique riche en chrome (94 % Cr, 5 % Fe, 1 % Y_2O_3) percé d'un trou central et structuré par usinage sur ses deux faces, présentant alternativement des ouvertures vers l'extérieur et vers le trou central. Dans un empilement de ce type, le combustible circule dans le tube central puis est diffusé vers la face anodique de chaque cellule grâce aux ouvertures laissées par la structure de la plaque d'interconnexion. Le combustible ne peut pas pénétrer du côté cathodique, car la plaque d'interconnexion recouvre sur une largeur de quelques millimètres tout le bord intérieur de la cathode. L'air est injecté par l'extérieur par des trous percés dans les plaques d'interconnexion et alignés verticalement, ce qui permet d'amener l'air par des profils en "U" plaqués contre l'empilement. L'air traverse une cavité intérieure de la plaque d'interconnexion, ce qui permet de le chauffer au moyen de la chaleur dégagée par les cellules. Puis, l'air passe sur la face structurée de la plaque d'interconnexion faisant face à la cathode. Sur le côté cathodique de la plaque d'interconnexion, une fine couche de céramique est déposée par VPS (Vacuum Plasma Spraying) afin d'éviter l'évaporation du chrome sous forme de CrO_3 . Le diamètre extérieur des plaques d'interconnexion des PEN est d'environ 120 mm et celui du trou

intérieur de 22 mm. Un empilement compte environ 70 cellules et mesure environ 50 cm de hauteur; la puissance électrique produite est de 1 kW sous 40 V. Les plaques d'interconnexion de ce type d'empilement sont complexes à réaliser et d'un coût élevé. La puissance et la tension électrique délivrées par ce dispositif sont respectivement fonction de la surface et du nombre de cellules, donc de la surface et du nombre de plaques d'interconnexion qui constituent un obstacle à la rentabilisation de l'énergie électrique produite par ce type de dispositif.

Le brevet US 5,256,499 (Allied Signal Aerospace) décrit un stack de SOFC, constitué d'un empilement de plaques en céramiques percées de plusieurs trous, agencés près des bords des plaques; l'agencement des trous en regard les uns des autres constitue des tubulures latérales d'amenée et d'évacuation des gaz carburants et comburants, les éléments actifs des PEN étant disposés dans la partie centrale. Chaque cellule est constituée d'une plaque formant l'électrolyte, entourée de part et d'autre d'au moins une plaque formant respectivement l'anode et la cathode, ainsi que de deux plaques percées de trous aux dimensions de l'anode et de la cathode, de même épaisseur que ces deux électrodes, entourant celles-ci de façon à former un tronçon de tubulures. Ce PEN est pris en sandwich entre deux plaques d'interconnexion planes. Chaque électrode est elle-même formée soit d'une plaque portant des cannelures ou des plots, soit de l'assemblage d'une plaque plane et d'une plaque ondulée. Les plaques d'interconnexion de ce dispositif sont plus simples et moins onéreuses que les plaques du dispositif de Sulzer, cité plus haut, mais chaque cellule nécessite deux éléments supplémentaires entourant les électrodes pour constituer les tubulures. Ces éléments, presque totalement évidés, sont

fragiles et l'étanchéité entre les électrodes et ces éléments est difficile à réaliser. La structure formant les canaux est frittée sur l'électrolyte, ce qui ne permet pas de compenser les défauts de planéité de la cellule. Par ailleurs, dans ce dispositif, la plaque constituant l'électrolyte forme le support mécanique du PEN. Elle doit donc être relativement épaisse et présente par conséquent une résistance ohmique relativement importante. Or, pour augmenter l'efficacité d'une SOFC, il convient d'abaisser au maximum la résistance ohmique en employant un électrolyte peu épais, ce qui n'est pas possible avec des structures dont l'électrolyte constitue le support.

Pour diminuer la résistance ohmique d'une SOFC, le document WO 00/69008 propose d'utiliser une anode poreuse relativement épaisse en tant que support mécanique du PEN et de déposer un électrolyte en couche fine (10 à 40 μm) ainsi qu'une contre-électrode relativement fine sur ce support anode. Toutefois, ce PEN a besoin de plaques d'interconnexion de structure complexe comportant les tubulures d'amenée et d'évacuation des gaz, donc assez épaisse, pour constituer un stack. Cette structure est donc désavantageuse, du fait de son épaisseur et du coût des plaques d'interconnexion.

La demande de brevet WO 01/67534 décrit un support anode constitué d'une multitude de colonnettes discrètes de céramique, entre lesquelles peut circuler un gaz, disposées entre un électrolyte en couche fine et une plaque d'interconnexion métallique également fine. Côté cathode, l'électrolyte est également séparé de la plaque d'interconnexion par une structure formée d'une multitude de colonnettes discrètes permettant le passage de gaz entre elles. Les structures constituées des colonnettes sont

réalisées par estampage des colonnettes individuelles dans une bande de céramique crue et fixation de ces colonnettes sur une feuille de papier, qui permet leur manipulation. La feuille brûle et disparaît lors de la première mise en service du stack après assemblage. Ce dispositif permet d'obtenir une cellule avec une résistance ohmique faible et utilise des plaques d'interconnexion planes, lisses et bon marché. Toutefois, la réalisation de la structure de colonnettes est complexe, et la manipulation des composantes de la cellule lors de l'assemblage est délicate. Enfin, elle nécessite un système supplémentaire étanche d'amenée et d'évacuation des gaz.

Le but de la présente invention est de proposer un PEN de SOFC permettant de réaliser un empilement ne présentant pas les défauts des dispositifs de l'art antérieur. L'invention vise en particulier la réalisation d'empilements pouvant utiliser pour l'interconnexion des SOFC de simples plaques métalliques fines et bon marché. Elle vise simultanément à réaliser des SOFC dont la résistance ohmique est la plus faible possible. Elle vise également à limiter l'encombrement en épaisseur d'une SOFC. Elle vise également à augmenter la puissance électrique disponible par unité de surface. Elle vise enfin à réaliser un PEN et son système d'interconnexion dont la fabrication soit aisée et qui soit facile à manipuler lors de la construction du stack.

Ces buts sont atteints grâce à un PEN du type défini d'entrée, dans lequel l'anode comporte une couche collectrice d'anode, agencée sur la couche support anode du côté opposé à la couche active d'anode, et la couche collectrice d'anode présente sur sa face arrière, destinée à venir au contact d'une plaque d'interconnexion, une structure en relief choisie

de telle sorte à pouvoir former avec une plaque plane des canaux de circulation de gaz.

Par commodité de langage, on appellera dans la suite de cet exposé face "avant", respectivement "antérieure", d'une couche d'électrode sa face orientée vers l'électrolyte, et face "arrière" sa face orientée vers une plaque d'interconnexion.

Un tel PEN permet donc l'utilisation d'une plaque d'interconnexion constituée d'une simple plaque plane et lisse du côté anode. Par ailleurs, le PEN étant constitué de l'assemblage de l'électrolyte entre les deux électrodes, on peut réduire cet électrolyte à une couche mince de quelques μm , de faible résistance ohmique.

De préférence, la cathode présente également sur sa face arrière, destinée à venir au contact d'une plaque d'interconnexion, une structure en relief choisie de telle sorte à former avec ladite plaque d'interconnexion des canaux de circulation de gaz. En particulier, les structures en relief de l'anode et de la cathode peuvent comprendre chacune une pluralité de plots proéminents, espacés les uns des autres, les surfaces sommitales des plots de l'anode étant sensiblement coplanaires et parallèles aux surfaces sommitales des plots de la cathode, également sensiblement coplanaires entre elles. Ces structures peuvent comprendre également des bordures d'étanchéité de même épaisseur que la hauteur des plots sur le pourtour des faces arrières des électrodes.

L'ensemble de la structure du PEN s'inscrit donc entre deux plans parallèles. Pour créer un stack, il suffit

d'empiler en alternance des PEN de ce type et de simples plaques métalliques planes.

L'amenée des gaz peut être réalisée avantageusement au moyen d'au moins un premier trou et d'au moins un deuxième trou traversant le PEN, la structure en relief de la face arrière de l'anode comprenant au moins une première margelle entourant ledit premier trou, la structure en relief de la face arrière de la cathode comprenant au moins une deuxième margelle entourant ledit deuxième trou, ledit premier trou n'étant pas entouré par une dite deuxième margelle et ledit deuxième trou n'étant pas entouré par une dite première margelle.

Les margelles remplissent la fonction de joints et assurent une quasi-étanchéité. Dans l'empilement, les trous en regard les uns des autres constituent une tubulure parallèle à l'axe du stack et la présence, respectivement l'absence, d'une margelle autour de chaque trou conditionne la diffusion de l'un des gaz exclusivement sur la face arrière de la cathode et de l'autre gaz exclusivement sur la face arrière de l'anode.

Selon un mode d'exécution, les structures en relief de face arrière respectives de la cathode et de l'anode comprennent chacune une bordure entourant chaque face arrière, capable de former chacune, en coopérant avec une plaque d'interconnexion, une enceinte étanche, sauf sur une portion ajourée de ladite bordure. Les deux portions ajourées, vues dans le sens de l'axe d'empilement de la SOFC, n'ont aucune zone de recouvrement. Ces zones ajourées communiquent avec des tubulures latérales d'amenée ou d'évacuation de gaz.

Selon un autre mode d'exécution, les structures en relief des faces arrières des deux électrodes sont entièrement entourées d'une bordure étanche et les plaques constituant l'empilement présentent au moins deux trous pour chaque gaz, à savoir un trou d'entrée et un trou de sortie, soit au total au moins quatre trous. Ceux-ci forment un ensemble de tubulures interne à l'empilement de cellules.

Avantageusement, la face avant de l'anode, du côté de l'électrolyte, présente également une structure en relief. Une telle face avant présente une surface développée supérieure à la surface en projection suivant l'axe d'empilement. La surface réactive est donc considérablement augmentée, sans augmentation sensible de l'encombrement de l'ensemble du dispositif.

Selon un mode d'exécution préféré, la couche support anode présente sur sa face avant une structure en relief et la couche active d'anode, l'électrolyte et l'ensemble de la cathode consistent en des couches minces, revêtant ladite structure en relief de la face avant de la couche support anode, et cette structure en relief est choisie de telle sorte que la face arrière de la cathode puisse former des canaux de circulation de gaz avec une plaque d'interconnexion plane venant à son contact.

Dans ce mode d'exécution, la structure en relief de la face avant de l'anode a donc une double fonction : d'une part elle augmente la surface réactive du PEN, et d'autre part le relief de cette surface, n'étant pas ou seulement peu atténué par les couches minces qui recouvrent la couche support anode, forme les canaux de circulation de gaz du côté cathode. Dans ce mode d'exécution, la structure de la face avant de la couche

support anode peut être obtenue par un procédé de moulage, alors que les couches minces de l'électrolyte et de la cathode peuvent être obtenues par un procédé de dépôt. Cette structure en relief de la face avant de l'anode peut en particulier être constituée d'une pluralité de plots de hauteur comprise entre 0,2 et 2 mm, la distance entre les flancs de plots voisins étant comprise entre 0,1 et 2 mm.

Selon un autre mode d'exécution d'un PEN dont la couche support anode présente sur sa face avant une structure antérieure en relief, la couche active d'anode, l'électrolyte et la couche active de cathode consistent en des couches minces. La couche poreuse de cathode qui les recouvre présente sur sa face arrière, destinée à venir au contact d'une plaque d'interconnexion, une deuxième structure en relief choisie de telle sorte à former avec ladite plaque d'interconnexion des canaux de circulation de gaz. Dans ce mode d'exécution, la structure antérieure en relief de la face avant de la couche support anode et la structure en relief de la face arrière de la couche poreuse de cathode peuvent être différentes, le relief de la structure de la face arrière de la cathode devant être suffisant pour former des canaux de circulation de gaz, alors que la face avant de l'anode peut ne présenter qu'une microstructuration destinée à augmenter sa surface réactive. Cette structure antérieure en relief de la face avant de la couche support anode peut être obtenue par estampage, par micromoulage, en particulier un procédé de micromoulage utilisant la gélification, ou "gel casting", du matériau cru. La hauteur des éléments constituant la structure en relief peut être de 0,2 à 2 mm. La distance entre éléments voisins peut être comprise entre 50 μ m et 2 mm. Le rapport entre hauteur et épaisseur de ces éléments peut être compris entre 1 et 4.

Pour obtenir une anode présentant d'une part une structure en relief sur sa face arrière et d'autre part une structure en relief sur sa face avant, on peut assembler deux couches, présentant chacune une face lisse et une face structurée, par leurs faces lisses. L'assemblage peut être réalisé lorsque les deux couches sont à l'état cru. La couche formant les canaux de distribution de gaz et la collection de courant peut être déposée sur la couche support anode réalisée au préalable par frittage.

On peut assembler ainsi une couche support anode avec une couche collectrice d'anode ou encore deux demi-couches, dont l'assemblage constitue la couche support anode.

Une couche support anode structurée sur ses deux faces peut également être réalisée par moulage direct, par exemple par moulage par injection.

D'autres particularités de l'invention apparaîtront à l'homme du métier à la lumière de la description détaillée des modes d'exécution et des exemples de réalisation ci-dessous, en relation avec les dessins, dans lesquels :

- la fig. 1 est une représentation schématique, en coupe verticale, d'un premier mode d'exécution de PEN;
- la fig. 2 est une représentation schématique, en coupe verticale, d'un deuxième mode d'exécution de PEN;
- la fig. 3 est une représentation schématique, en vue plane, d'un premier mode d'exécution de la face arrière d'une électrode;
- la fig. 4 est une représentation schématique, en coupe verticale, selon AA', du mode d'exécution de la fig. 3;

- la fig. 5 est une représentation schématique, en coupe verticale, d'un troisième mode d'exécution de PEN;
- la fig. 6 est une représentation schématique, en coupe verticale, d'un quatrième mode d'exécution de PEN;
- la fig. 7 est une représentation schématique, en coupe verticale, d'un cinquième mode d'exécution de PEN;
- la fig. 8 est une microphotographie d'une portion de face arrière d'anode selon l'invention;
- la fig. 9 est une représentation schématique, en vue plane, d'un deuxième mode d'exécution d'une face arrière d'électrode.

Une propriété commune recherchée pour les matériaux d'une pile SOFC est leur aptitude à ne pas se modifier au cours du temps, à la température de fonctionnement de la pile (700 - 1'000°C) dans leurs environnements, oxydant ou réducteur, respectifs.

Les matériaux utilisés pour constituer la cathode, notamment la couche poreuse de cathode, comportent souvent une structure pérovskite, telles les manganates de lanthane dopés au strontium (LSM). Des compositions telles que les cobaltates ou ferrocobaltates de lanthane présentent une plus grande activité que les LSM mais sont susceptibles de réagir avec un électrolyte de zircon.

Entre la couche poreuse de cathode et l'électrolyte peut être agencée une couche active mince (2 à 5 μm) et dense (> 80 %) constituée par exemple d'un mélange de CeO_2 ou de zircon avec un LSM. Ce choix de matériau permet de créer sur l'électrolyte une couche mince d'un matériau qui est conducteur mixte, ionique et électronique.

L'électrolyte est un matériau dense présentant une conductivité ionique élevée, mais une conductivité électronique nulle ou très faible. Le matériau le plus couramment utilisé est la zircone stabilisée, par exemple avec 8 % molaire de Y_2O_3 (8 YSZ), ou partiellement stabilisée, par exemple avec 3 % molaire de Y_2O_3 (3 YSZ).

Des composites de nickel et de zircone, communément appelés "cermets", sont des matériaux préférés pour constituer une anode de SOFC. A titre d'exemple, on peut utiliser un "cermet" Ni-8 YSZ avec 35 à 45 % en poids de phase métallique nickel.

Dans la couche d'anode électrochimiquement active (0,5 à 5 μm), au contact de l'électrolyte, on peut chercher à diminuer la densité de courant dans la phase métallique et augmenter le nombre de particules de la phase métallique appartenant au réseau électriquement percolant, et ainsi augmenter l'activité de l'électrode, en remplaçant une partie de la phase céramique conductrice ionique, c'est-à-dire 8 YSZ, par une céramique conductrice électronique qui ne se réduit pas en métal dans une atmosphère d'hydrogène à la température de fonctionnement de la cellule, c'est-à-dire à environ 800°C. A titre d'exemple d'une telle céramique conductrice, on peut citer CeO_2 dopée avec U_2O_3 (1 à 10 %) ou Nb_2O_5 (1 à 10 %) ou avec 10 à 40 % molaire de Gd ou de Y ou encore U_2O_3 dopée avec Y_2O_3 (1 à 10 %) ou TiO_2 dopée avec Nb ou Ta (1 à 10 %).

La couche support anode est poreuse et constituée d'un matériau conducteur électronique. Pour augmenter sa stabilité, on peut chercher à réduire la proportion de la phase électriquement conductrice, par exemple Ni, par rapport à la phase céramique, par exemple la zircone. Pour conserver une conductivité électronique suffisante, il est alors nécessaire

d'organiser la distribution spatiale de la phase électroniquement conductrice :

- La phase électroniquement conductrice peut être répartie autour de particules de la phase céramique de diamètre moyen trois à dix fois plus grand que l'épaisseur moyenne de la pellicule formée par la phase électroniquement conductrice. Cette structure peut être obtenue par atomisation d'une dispersion de particules fines de zircone, par exemple $0,1 < D50 < 0,3 \mu\text{m}$, en particules de taille plus importante, par exemple $15 < D50 < 30 \mu\text{m}$ et mélange de ces particules à une dispersion de particules fines, par exemple $0,1 < D50 < 0,3 \mu\text{m}$ de la phase conductrice.

- On peut également agencer préférentiellement la phase électroniquement conductrice sur les parois de pores formées dans la structure. Pour cela, la phase électroniquement conductrice, telle que Ni ou NiO, est au préalable déposée, par exemple par dépôt électroless ou précipitation d'un sel, sur la surface de particules relativement importantes, par exemple $5 < D50 < 30 \mu\text{m}$, d'une substance pyrolysable entre 250 et 400°C, telles que des particules de cellulose, de carbone ou d'amidon qui, après pyrolyse, laissent subsister des pores dans la structure de la couche support anode.

- On peut encore fabriquer, dans une première étape, des particules de taille $2 < D50 < 50 \mu\text{m}$ et de densité inférieure ou égale à 2 g/cm^3 , contenant du nickel ou tout autre métal de transition (Fe, Co par exemple) sous forme d'oxyde ou d'un sel (oxalate ou carbonate par exemple) et, optionnellement, de la zircone et une phase organique. Elles peuvent être obtenues par exemple par atomisation d'une dispersion de particules fines des matériaux cités ci-avant. Ces particules sont

ensuite additionnées à raison d'environ 35 % en volume à des particules de zircone. Ce mélange sert de base pour l'obtention du support anode. Lors du frittage de ce dernier, une porosité est créée à l'intérieur des particules contenant le nickel. Celle-ci permet au nickel de se réoxyder sans détruire la structure du support anode.

L'anode peut aussi comporter, du côté de la plaque d'interconnexion, une couche collectrice fine (1 à 10 μm) ou structurée, enrichie en matériau conducteur électronique, par exemple en nickel. Cette couche permet de réduire les pertes ohmiques de collection de courant.

La plaque d'interconnexion intercalée entre deux PEN peut être constituée d'un alliage ferritique pour des températures de fonctionnement entre 700 et 800°C, par un alliage à base de chrome pour des températures de fonctionnement entre 800 et 900°C ou encore par une céramique, telle qu'un chromate de lanthane pour des températures de fonctionnement entre 900 et 1'000°C.

Les couches et assemblages de couches précités peuvent être réalisés en mettant en œuvre les matériaux ci-dessus dispersés dans de l'eau et/ou des solvants organiques, additionnés de liants, d'agents mouillants, etc. sous forme de liquide, de barbotine et/ou de pâte. Parmi les techniques de mise en œuvre, on peut citer le laminage, l'extrusion, le coulage en bandes, en particulier le co-coulage, ou encore le moulage avec ou sans gélification de la pâte ou suspension. La formation d'une ou plusieurs couches minces sur une couche support, en particulier une couche support anode, peut être obtenue par des techniques d'impression, par exemple en déposant une couche mince à l'aide de rouleaux sur une couche

plus épaisse préalablement obtenue par un procédé de coulage en bandes. Ces techniques en tant que telles sont connues de l'homme du métier et sont décrites plus particulièrement, par exemple par Raphaël Ihringer et al., "Solid Oxide Fuel cells V", U. Stimming, S.C. Singhal, H. Tagawa and W. Lehnert, Editors, PV 97-40, p. 340-347, The Electrochemical Society Proceedings Series, Pennington, NJ (1997), ou par Mark A. Janney et al., J. Am. Ceram. Soc., 81 (3) 581-91 (1998), ou encore dans la thèse no 2'307 soutenue en 2001 à l'Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne. Elles sont également illustrées par les exemples ci-après.

Ces techniques permettent de réaliser les structures illustrées schématiquement par les fig. 1 à 7, qui vont maintenant être décrites plus en détail.

Dans ces figures, les couches de fonctions et de natures identiques ou similaires sont désignées par les mêmes numéros de référence et/ou les mêmes abréviations. Les épaisseurs des couches ne sont pas représentées à l'échelle.

La fig. 1 illustre un premier mode d'exécution. Elle montre de haut en bas :

- une plaque d'interconnexion plane non structurée métallique i; son épaisseur peut être de l'ordre de 0,1 à 2 mm;
- une couche poreuse de cathode, cpc, structurée, obtenue par moulage, présentant sur sa face arrière des excroissances sous forme de plots de 0,2 à 1 mm de hauteur, dont les surfaces sommitales sont en contact avec la plaque d'interconnexion i; les espaces entre les plots forment des canaux de circulation de gaz;

- une couche active de cathode mince cac; son épaisseur peut être de l'ordre de 1 à 20 μm ;
- une couche d'électrolyte e; son épaisseur peut être de l'ordre de 3 à 20 μm ;
- une couche active d'anode caa; son épaisseur peut être de l'ordre de 1 à 20 μm ;
- une couche support anode csal poreuse structurée, son épaisseur pouvant être de l'ordre de 0,1 à 0,5 mm, obtenue par micromoulage, présentant sur sa face arrière des excroissances sous forme de plots de hauteur de l'ordre de 0,2 à 1 mm;
- une couche collectrice d'anode cca1 mince, de l'ordre de 5 à 20 μm , déposée sur la couche support anode, couvrant les plots. Les surfaces sommitales de ces plots sont en contact avec une deuxième plaque d'interconnexion i, identique à la plaque supérieure, formant avec celle-ci des canaux de circulation de gaz.

La fig. 2 montre une structure similaire en ce qui concerne les couches i, cpc, cac, e et caa. Dans ce deuxième mode d'exécution, la face arrière d'une couche support anode poreuse csa2 est plane et porte une couche collectrice d'anode cca2 structurée, moulée et collée à la couche csa2. La couche collectrice d'anode cca2 présente sur sa face arrière une structure en relief constituée de plots dont les surfaces sommitales viennent au contact de la plaque d'interconnexion i, formant avec celle-ci des canaux de circulation de gaz. La couche collectrice cca2 participe à la fonction de support.

La fig. 3 montre une vue schématique de la face arrière d'une couche collectrice d'anode, dont la structure peut correspondre aussi bien à la couche cca1 de la fig. 1 qu'à la couche cca2 de la fig. 2. Une pluralité de plots 6 sont

répartis uniformément sur l'ensemble de la surface de la couche collectrice d'anode. Celle-ci est percée de plusieurs trous. Les trous 1, situés à droite sur la fig. 3, sont entourés de margelles 3 de même hauteur que les plots 6. Les trous 2, situés sur la partie gauche de la figure, ne sont pas entourés. Toutes les couches d'un empilement portent les mêmes trous, agencés de telle façon à venir exactement en regard les uns des autres dans l'empilement, comme l'illustre la fig. 4. Lorsqu'un gaz est injecté par l'un des trous de gauche de la fig. 3, il circule entre les plots de la couche collectrice d'anode, diffusant dans cette couche et dans la couche support anode, et s'échappe par les ouvertures 5 de la portion ajourée de la bordure 4 de la face arrière de l'anode, et il est brûlé. Un gaz injecté par l'un des trous 1, situés à droite sur la fig. 3, ne peut pas atteindre en quantités substantielles la face arrière de l'anode, du fait des margelles 3 entourant ces trous. Seules des quantités minimales de gaz peuvent s'échapper, du fait de la porosité du matériau. Par contre, le trou correspondant de la face arrière de la cathode n'étant pas entouré d'une margelle, ce gaz circule sur la face correspondante arrière de la cathode.

La fig. 9 montre une vue schématique de la face arrière d'une couche collectrice d'anode qui diffère du mode d'exécution illustré par la fig. 3 par l'absence d'ouvertures dans la bordure périphérique 4. Le gaz injecté par le trou 7 en haut et à gauche de la fig. 6 est évacué par le trou 8 en bas et à droite, ou vice versa.

L'alimentation et l'évacuation des gaz côté cathode se font de manière similaire par les trous situés respectivement en bas, à gauche, 9, et en haut, à droite, 10, de la fig. 6.

Ce mode d'exécution ne nécessite pas de tubulures latérales; il est de ce fait particulièrement bon marché à fabriquer.

La fig. 8 est une microphotographie d'une portion de face arrière d'anode correspondant au mode d'exécution représenté schématiquement sur la fig. 9. On distingue sur la partie droite une portion de bordure, à gauche une portion de margelle et, entre les deux, une pluralité de plots de dimensions approximatives $1 \times 1 \times 1$ mm, dont les faces sommitales apparaissent en teinte claire, séparées par des canaux de circulation de gaz de teinte plus sombre.

Dans les modes d'exécution illustrés par les fig. 1 à 4, les interfaces entre l'électrolyte et les électrodes sont planes. Le même agencement des canaux distributeurs de gaz peut être réalisé dans des modes d'exécution où l'interface entre l'électrolyte et les électrodes est structurée, comme l'illustrent les fig. 5 à 7.

La fig. 5 montre de bas en haut :

- une plaque d'interconnexion plane i, une couche collectrice d'anode structurée présentant sur sa face arrière des plots constituant des canaux de circulation de gaz, une couche support anode csa comportant sur sa face avant une structure en relief présentant des excroissances sous forme de plots. Sur cette couche support anode est déposée une succession de couches minces, chacune de l'ordre de quelques microns, à savoir une couche active d'anode, une couche d'électrolyte, au moins une couche active de cathode et, optionnellement, une deuxième couche de cathode poreuse. L'épaisseur de l'ensemble de ces couches déposées étant faible par rapport aux dimensions, hauteurs et épaisseurs, des plots

agencés sur la face avant de la couche support anode, les matériaux déposés ne viennent pas combler les espaces situés entre les plots, et ces espaces constituent des canaux de circulation de gaz lorsqu'une deuxième plaque d'interconnexion plane est placée sur le dessus du PEN.

La fig. 6 montre un autre mode d'exécution du PEN selon l'invention. Il diffère du mode d'exécution illustré par la fig. 5 par le fait que la couche support anode est formée de deux demi-couches structurées chacune sur une face et assemblées par leurs faces lisses, par un procédé décrit plus loin. Sur la face arrière de la couche support anode ainsi réalisée peut être déposée une fine couche collectrice d'anode. Sur la face avant de la csa sont déposées les mêmes couches que dans le mode d'exécution illustré par la fig. 5.

La fig. 7 montre un mode d'exécution dans lequel la couche support anode présente également sur sa face avant une structure en relief antérieure, sur laquelle sont déposées la couche active d'anode, l'électrolyte et la couche active de cathode, constitués de couches minces de quelques μm . Dans ce mode d'exécution, la couche poreuse de cathode est plus épaisse et présente sur sa face arrière, destinée à venir au contact de la plaque d'interconnexion i une structure en relief constituée de plots formant avec cette plaque d'interconnexion des canaux de circulation de gaz. Il convient de remarquer que dans ce mode d'exécution, la structure en relief antérieure de la face avant de la couche support anode est indépendante des structures en relief sous forme de plots des faces arrières de l'anode et de la cathode qui forment les canaux de circulation de gaz. La structure en relief antérieure de la face avant de la couche support anode n'est destinée qu'à augmenter la surface de travail, c'est-à-dire la

surface de l'interface électrolyte/électrodes. La géométrie peut donc être différente des structures des faces arrières, en particulier par la dimension des éléments en relief, qui peut être beaucoup plus petite que celle des plots formant les canaux à gaz. La face avant de la couche support anode peut, dans ce cas, recevoir une microstructuration par estampage.

La microstructuration peut aussi être réalisée par un procédé de micromoulage. Ce procédé permet de réaliser, par exemple, une interface électrolyte/électrodes présentant une structure en "échiquier" comprenant des cases "hautes" et "basses", de largeur L , décalées d'une hauteur H . Le rapport entre surface développée et surface projetée augmente avec le rapport H/L . Pour $H = L$, le rapport est de 3; pour $H = 2L$, le rapport est de 5; pour $H = 3L$, le rapport est de 7 et pour $H = 4L$, le rapport est de 9. Dans le cas où l'interface électrolyte/électrodes présente une géométrie similaire à celle illustrée par la fig. 8, le rapport est approximativement de 3.

La réalisation des structures en relief représentée aux figs. 1 à 7 est illustrée par les exemples suivants.

Exemple 1 : fabrication d'un moule pour canaux à gaz

Dans une première étape, on réalise un moule "master", représentant en positif les canaux de distribution de gaz. Ce moule master peut être fabriqué par micro-usinage d'une pièce métallique, par exemple par électroérosion. Il peut également être réalisé par un procédé de stéréo-lithographie ou par un procédé UV LIGA, ces procédés étant connus dans l'état de la technique.

Dans une deuxième étape, un caoutchouc liquide (RTV-ME 622, Wacker Silicone) est coulé sur le moule master. Après polymérisation du caoutchouc, ce dernier est retiré du moule master. On obtient ainsi un moule souple et en négatif des canaux de distribution de gaz.

Exemple 2 : fabrication d'une couche collectrice d'anode structurée, par polymérisation

La couche est constituée au moyen de particules de zircone (8 YSZ) et de particules d'oxyde de nickel (60 à 100 % par rapport au poids de la zircone), de diamètre compris entre 0,2 et 1,5 μm .

Les poudres céramiques destinées à constituer la couche support anode sont dispersées dans de l'eau à l'aide d'un poly-électrolyte dispersant (Duramax D3005, Rohm and Haas Company). Un monomère acrylate bifonctionnel (SR 610, Sartomer, USA) est ajouté à la dispersion, dans une proportion de 8 à 15 % en poids par rapport aux poudres céramiques. Juste avant de disposer la dispersion dans le moule, on ajoute un réactif initiateur de réaction de polymérisation, par exemple persulfate d'ammonium et tétraméthylène diamine, chacun à 0,5 % en poids par rapport à la masse du monomère acrylate. La dispersion est disposée dans le moule en caoutchouc, dégazée, et le moule est appliqué sur une couche support anode lisse précédemment obtenue par coulage en bande et frittage, dont l'autre face porte déjà une couche d'électrolyte. Après polymérisation du monomère, le moule en caoutchouc est retiré. La structure collectant le courant est maintenant dans un état solide et liée à la couche sous-jacente, formant les canaux distributeurs de gaz.

Exemple 3 : fabrication d'une structure distributrice de gaz (variante)

Le procédé est le même que dans l'exemple 2. Le réactif initiateur de polymérisation est le diéthylènetriamine, à 5 % en poids par rapport au monomère.

Exemple 4 : fabrication d'une couche support anode structurée, par gélification

Des poudres céramiques de l'exemple 2 sont dispersées dans de l'eau à l'aide d'un poly-électrolyte dispersant (Duramax, D3005, Rohm and Haas). Une gélatine (Gélatine Gelia, Stoess AG, Allemagne) est ajoutée à la dispersion à raison de 5 à 15 % en poids par rapport à la masse de l'eau, qui est chauffée à une température de 50°C. Une fois la gélatine dissoute, la dispersion est versée dans le moule en caoutchouc. La dispersion est dégazée, puis le moule en caoutchouc est déposé sur la face lisse d'une couche précédemment moulée et frittée. Une fois la dispersion refroidie à température ambiante, celle-ci se trouve gelée et le moule en caoutchouc peut être retiré. La structure en relief est maintenant à l'état solide et liée à la couche sous-jacente.

Exemple 5 : fabrication d'une couche collectrice de cathode par polymérisation

Le matériau utilisé peut être la LSM ($\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$) ou LSC avec une granulométrie entre 0,2 et 1,5 μm .

Des poudres céramiques sont mélangées à un monomère epoxy liquide (Araldite DY-T, Vantico, Suisse), à raison de 0,3 à

1 g par gramme de poudre céramique. Après homogénéisation, le réactif durcissant (Aradur 21, Vantico, Suisse) est introduit dans la pâte à raison de 25 % en poids de la masse de monomère epoxy, et le mélange est réhomogénéisé. La pâte est placée dans le moule en caoutchouc et celui-ci, après dégazage de la pâte, est déposé sur une couche lisse de cathode. Après réticulation de l'epoxy, le moule en caoutchouc est retiré. La structure en relief est solidifiée et liée à la cathode.

Exemple 6 : réalisation d'une structure en relief sur une plaque d'interconnexion

La procédure opératoire est la même que dans les exemples 4 ou 5, sauf que le moule en caoutchouc contenant la pâte ou la dispersion est appliqué sur la plaque d'interconnexion constituée d'une feuille d'acier. Après solidification de la pâte ou de la dispersion, la structure en relief est portée par la plaque d'interconnexion, à l'état cru. Cette structure est ensuite mise en contact avec un PEN à l'état fritté et l'ensemble est porté à température d'opération de la pile (700°C à 800°C) après montage du stack.

Exemple 7 : réalisation d'une structure en relief à l'aide d'un moule temporaire

Un moule sans fond, constitué d'une grille en matériau polymère, est placé sur un PEN lisse, précédemment fritté. Une dispersion liquide ou pâteuse du même type que celle des exemples 1 à 4 est déposée sur ce moule. La dispersion est infiltrée dans le moule et plaquée contre la couche sous-jacente à l'aide d'un rouleau. La grille n'a pas besoin d'être retirée après formation de la structure en relief, car elle

brûle lors de la première mise en service à haute température du stack.

Exemple 8 : réalisation d'un électrolyte structuré

Une pâte ou une dispersion contenant un mélange de poudres d'oxydes de nickel (40 % en poids), et de poudre de zircon (8 YSZ) est réalisée selon l'une des procédures des exemples 1 à 4. Le moule en caoutchouc est rempli de la dispersion sur une hauteur de 0,5 mm. Une fois la dispersion solidifiée, celle-ci est retirée du moule et constitue le support anode à l'état cru. Sur le côté structuré de celui-ci est déposée une couche de pâte, composée de poudre de zircon (8 YSZ, $0,05 < D_{50} < 1 \mu\text{m}$), d'eau, de dispersant (Duramax D3005) et de polymère (Natrosol HEC MR, Aqualon, France). L'épaisseur de la couche de pâte au-dessus de la structure est de 50 à 100 μm . Après séchage de cette pâte, la couche résiduelle de zircon 8 YSZ épouse la structure du support anode et a une épaisseur comprise entre 3 et 15 μm . Elle constitue l'électrolyte. Le support anode, recouvert de cette couche mince de zircon, est placé dans un four et fritté à une température de 1'400°C durant quatre heures. Ensuite, une couche de pâte, composée de poudre LSM ($\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_3$, $0,05 < D_{50} < 2 \mu\text{m}$), d'eau, de dispersant (Duramax D3005) et de polymère (Natrosol HEC MR), est déposée sur l'électrolyte fritté. L'épaisseur de la couche de pâte au-dessus de la structure est de 50 à 100 μm . Après séchage de cette dernière, la couche de LSM épouse la structure de l'électrolyte et a une épaisseur résiduelle comprise entre 3 et 15 μm . L'ensemble est à nouveau fritté à 1'200°C pendant deux heures.

Exemple 9 : réalisation d'un support anode structuré sur les deux côtés

Deux moules en caoutchouc sont remplis de la dispersion à l'état de pâte sur une hauteur de 0,2 à 1 mm. Une fois les deux dispersions solidifiées, les deux moules en caoutchouc sont joints sur leurs faces montrant les dispersions solidifiées lisses, après dépôt d'une fine couche de dispersion non solidifiée entre les deux faces. Lorsque l'ensemble de la dispersion est passé à l'état solide, le support anode ainsi constitué à l'état cru est retiré des deux moules en caoutchouc. Le dépôt de l'électrolyte mince et de la cathode mince peuvent être effectués ensuite selon la procédure de l'exemple précédent.

Exemple 10 : réalisation d'un empilement

Un PEN est réalisé à partir d'un ensemble manipulable, constitué d'une couche active de cathode, d'une couche d'électrolyte, d'une couche active d'anode et d'une couche support anode, toutes ces couches étant planes et lisses. L'ensemble se présente sous la forme d'un disque de 120 mm de diamètre, percé de trous pour l'amenée et l'évacuation de gaz. On ajoute, côté anode, une couche collectrice d'anode, selon la procédure de l'exemple 4. On ajoute, côté cathode, une couche poreuse de cathode selon la procédure de l'exemple 5. On empile de 20 à 40 PEN ainsi réalisés en alternance avec des plaques d'interconnexion métalliques planes, présentant les mêmes percements et on intègre cet empilement dans une enceinte de système SOFC.

Exemple 11 : réalisation d'un empilement

On réalise un support anode structuré des deux côtés, la face avant étant microstructurée, portant une couche

d'électrolyte et une couche active de cathode, selon la procédure de l'exemple 9. On ajoute par-dessus la couche active de cathode une couche poreuse de cathode selon la procédure de l'exemple 5. On dépose sur la face arrière du support anode une couche collectrice d'anode par peinture au pistolet et séchage. L'empilement est ensuite effectué comme dans l'exemple 10.

Les structures en relief des faces d'électrodes selon l'invention ont été illustrées dans les exemples et dans les figures par des plots en forme de parallélépipède rectangle. L'homme du métier comprendra aisément que d'autres formes, cylindriques, hexagonales, pyramidales, etc. peuvent être utilisées en remplissant les mêmes fonctions, circulation des gaz carburants et comburants, et augmentation de la surface réactive de l'interface électrolyte/électrode.

Revendications

1. PEN de SOFC avec une cathode, ladite cathode comprenant une couche poreuse de cathode (cpc) et une couche active de cathode (cac), avec une anode, ladite anode comprenant une couche active d'anode (caa), une couche support anode (csa, csa1, csa2) et avec au moins une couche d'électrolyte (e), ladite couche d'électrolyte étant placée entre lesdites couches actives d'anode et de cathode, caractérisé en ce que ladite anode comprend une couche collectrice d'anode (cca, cca1, cca2) et en ce que la couche collectrice d'anode présente sur sa face arrière, destinée à venir au contact d'une plaque d'interconnexion (i), une structure en relief, choisie de telle sorte à former avec ladite plaque d'interconnexion des canaux de circulation de gaz.

2. PEN de SOFC selon la revendication 1, caractérisé en ce que la cathode présente également sur sa face arrière, destinée à venir au contact d'une plaque d'interconnexion (i), une structure en relief choisie de telle sorte à former avec ladite plaque d'interconnexion des canaux de circulation de gaz, et en ce que les structures en relief de l'anode et de la cathode comprennent chacune une pluralité de plots (6) proéminents, espacés les uns des autres, les surfaces sommitales des plots de l'anode étant sensiblement coplanaires et parallèles aux surfaces sommitales des plots de la cathode, également sensiblement coplanaires entre elles.

3. PEN de SOFC selon la revendication 2, caractérisé en ce qu'il comporte au moins un premier trou (1) et au moins un deuxième trou (2) le traversant, que la structure en relief de la face arrière de l'anode comprend au moins une première margelle (3) entourant ledit premier trou, que la structure en

relief de la face arrière de la cathode comprend au moins une deuxième margelle entourant ledit deuxième trou, ledit premier trou n'étant pas entouré par une dite deuxième margelle et ledit deuxième trou n'étant pas entouré par une dite première margelle.

4. PEN de SOFC selon la revendication 3, caractérisé en ce que les structures en relief des faces arrières respectives de la cathode et de l'anode comprennent chacune une bordure (4) entourant chaque face arrière, capable de former chacune, en coopérant avec une plaque d'interconnexion, une enceinte étanche sauf sur une portion ajourée (5) de ladite bordure.

5. PEN de SOFC selon la revendication 3, caractérisé en ce que les structures en relief des faces arrières de l'anode et de la cathode comprennent au moins un trou d'entrée (7, 9) et un trou de sortie (8, 10) pour chacun des gaz carburants et comburants.

6. PEN de SOFC selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la face avant de l'anode, du côté de l'électrolyte, présente également une structure en relief.

7. PEN de SOFC selon la revendication 6, caractérisé en ce que la couche support anode (csa) présente sur sa face avant une structure en relief, que la couche active d'anode (caa), l'électrolyte (e) et la cathode (cac, cpc) consistent en des couches minces, revêtant ladite structure en relief de la dite face avant, et en ce que la structure en relief de ladite face avant est choisie de telle sorte que la face arrière de la cathode puisse former des canaux de circulation de gaz avec une plaque d'interconnexion venant à son contact.

8. PEN de SOFC selon la revendication 7, caractérisé en ce que la structure de la face avant de la couche support anode est obtenue par un procédé de moulage et que les couches minces sont obtenues par un procédé de dépôt.

9. PEN de SOFC selon l'une des revendications 7 ou 8, caractérisé en ce que ladite structure en relief de la face avant de l'anode comprend une pluralité de plots de hauteur comprise entre 0,2 et 2 mm et que la distance entre les flancs de plots voisins est comprise entre 0,1 et 2 mm.

10. PEN de SOFC selon la revendication 6, caractérisé en ce que la couche support anode (csa) présente sur sa face avant une structure antérieure en relief, que la couche active d'anode (caa), l'électrolyte (e) et la couche active de cathode (cac) consistent en des couches minces et en ce que la couche poreuse de cathode (cpc) présente sur sa face arrière, destinée à venir au contact d'une plaque d'interconnexion, une structure en relief, choisie de telle sorte à former avec ladite plaque d'interconnexion des canaux de circulation de gaz.

11. PEN de SOFC selon la revendication 10, caractérisé en ce que ladite structure antérieure en relief de la face avant de la couche support anode est obtenue par estampage.

12. PEN de SOFC selon la revendication 10, caractérisé en ce que ladite structure antérieure en relief de la face avant de la couche support anode est obtenue par un procédé de micromoulage.

13. PEN de SOFC selon la revendication 12, caractérisé en ce que ladite structure antérieure en relief de la face avant de la couche support anode est obtenue par micromoulage et gélification.

14. PEN de SOFC selon l'une des revendications 10 à 13, caractérisé en ce que la hauteur des éléments de ladite structure antérieure en relief est comprise entre 0,2 et 2 mm et en ce que la distance entre éléments voisins est comprise entre 50 μ m et 2 mm.

15. PEN de SOFC selon l'une des revendications 6 à 14, caractérisé en ce que le rapport entre la hauteur et l'épaisseur des éléments de la structure en relief de la face avant de l'anode est comprise entre 1 et 4.

16. PEN de SOFC selon l'une des revendications 6 à 15, caractérisé en ce que l'anode est obtenue en assemblant la face arrière lisse de la couche support anode avec la face avant lisse de la couche collectrice d'anode.

17. PEN de SOFC selon l'une des revendications 6 à 15, caractérisé en ce que la couche support anode présente des structures en relief à la fois sur sa face avant et sa face arrière et que la composition chimique de ladite couche support anode est choisie de telle façon à ce qu'elle assure la fonction d'une couche collectrice.

18. Empilement de SOFC, comprenant une pluralité de PEN selon l'une des revendications 3 à 17 et de plaques d'interconnexion, en alternance, caractérisé en ce que chacune desdites plaques d'interconnexion est une plaque plane et

lisse munie de trous coïncidant, vus dans l'axe d'empilement,
avec les trous des PEN.

Abrégé

Un PEN de SOFC présente sur les faces arrières des électrodes destinées à venir au contact d'une plaque d'interconnexion plane une structure en relief choisie de telle sorte à former avec cette plaque des canaux de circulation de gaz. PEN et plaques d'interconnexion peuvent être percés de façon à créer des tubulures internes d'admission et d'évacuation des gaz. L'interface électrolyte/électrodes peut également présenter une structure en relief augmentant le rapport surface développée/surface projetée.

(fig. 8)

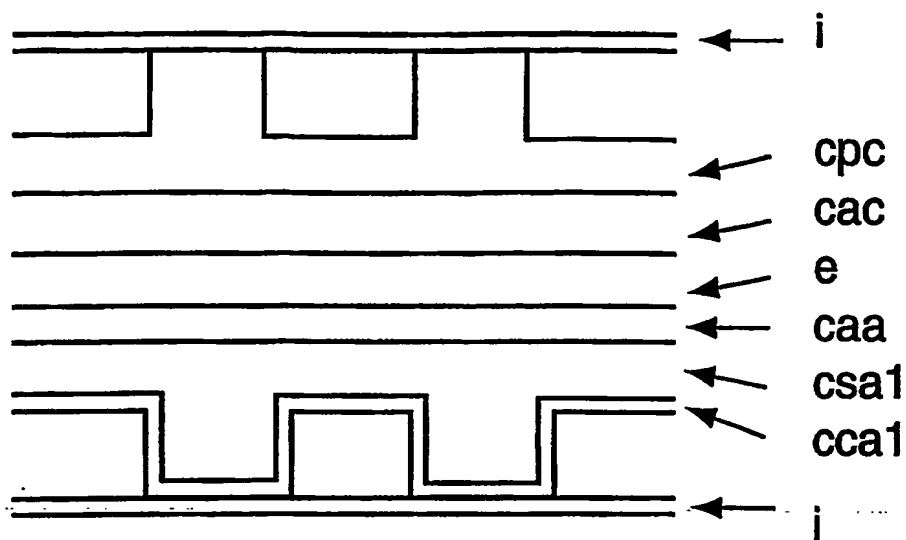


Figure 1

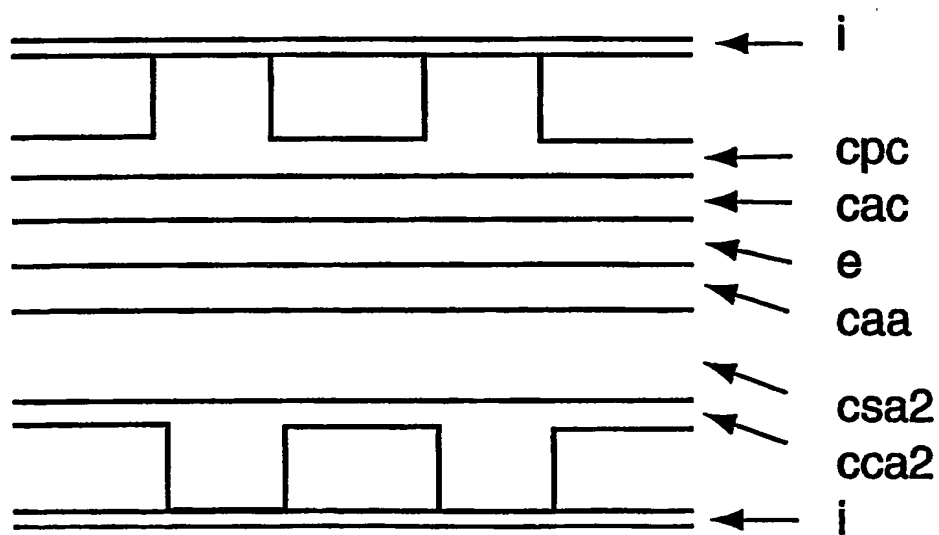


Figure 2

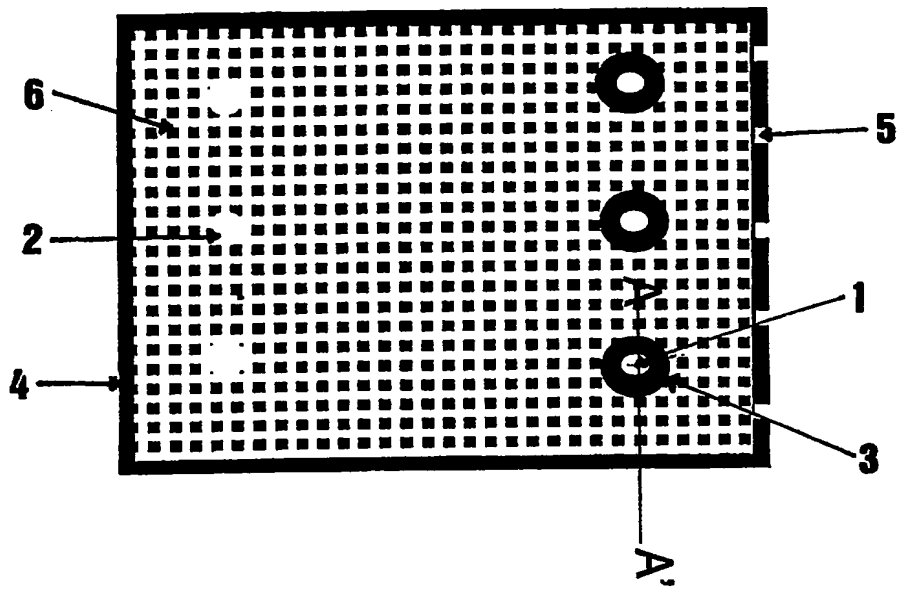


Figure 3

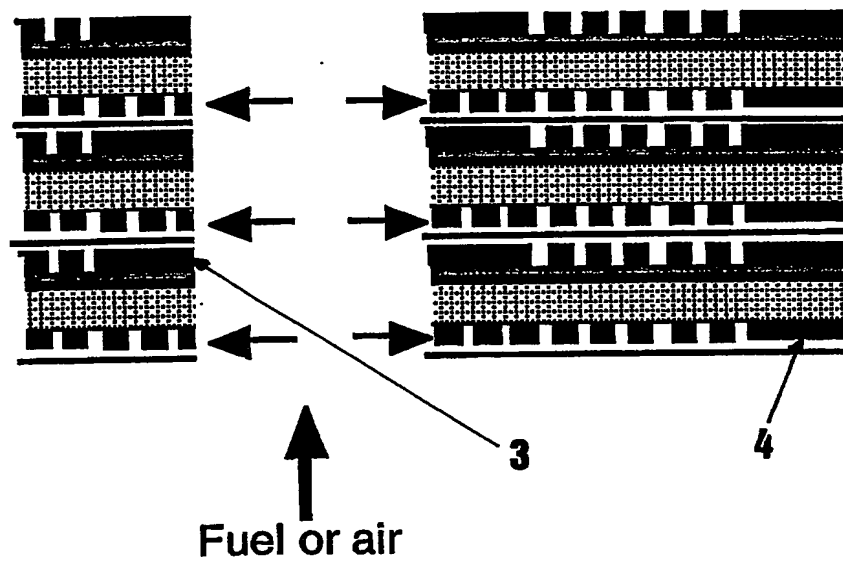


Figure 4

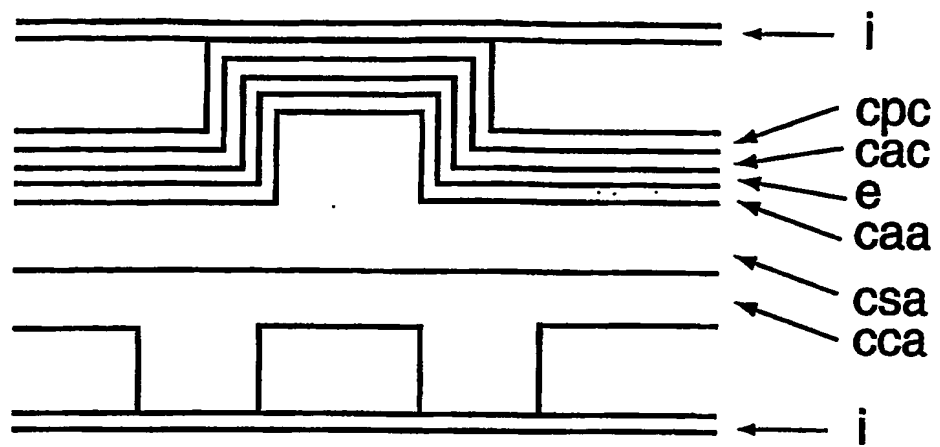


Figure 5

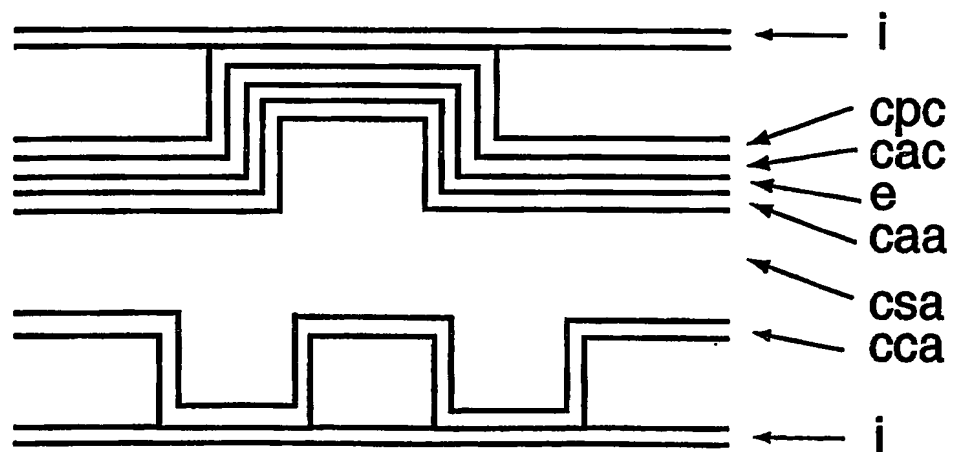


Figure 6

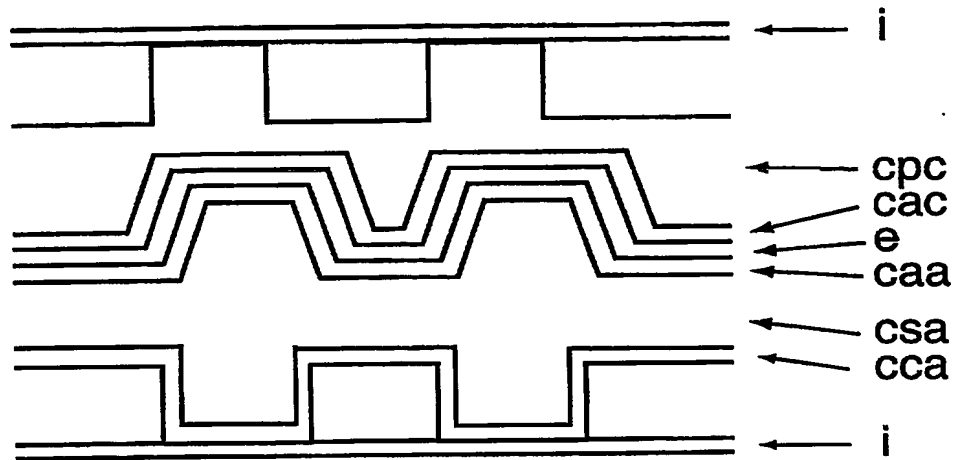


Figure 7

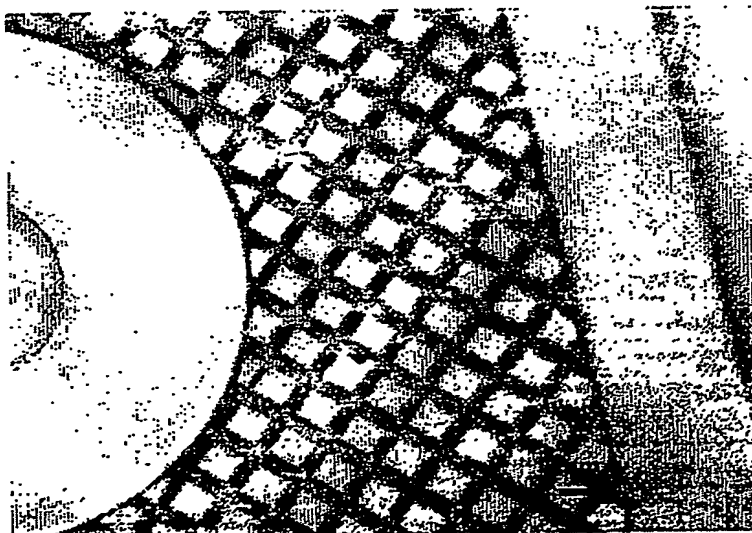


Figure 8

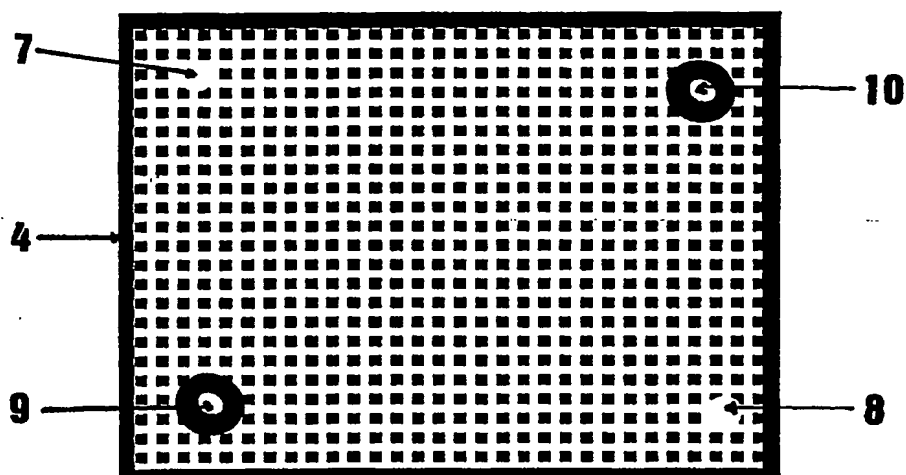


Figure 9

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.